ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 NOVEMBRE 1941.

PRÉSIDENCE DE M. HYACINTHE VINCENT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MICROBIOLOGIE DU SOL. — *Sur le nodule radiculaire des Légumineuses comme producteur d'ammoniac.* Note [1] de M. **SERGE WINOGRADSKY** et Mme **HÉLÈNE WINOGRADSKY**.

L'exhalaison de l'ammoniac par les nodules des Légumineuses a été observée la première fois en 1933 [2]. Elle a été l'objet d'une étude circonstanciée en 1936 [3]. Cette étude a suggéré l'idée qu'il s'agit là d'une fonction spécifique, et non d'une simple désamination autolytique. Les recherches récentes sur la synthèse de l'ammoniac par les fixateurs non symbiotiques, les *Azotobacter*, sont venues depuis appuyer ce point de vue [4].

La bibliographie de la fixation symbiotique comprend près de 1500 travaux parus au cours de plus d'un demi-siècle. On leur doit nos connaissances sur les rapports mutuels compliqués des deux symbiotes et sur la fixation de l'azote atmosphérique, qui en est l'aboutissement le plus intéressant. Mais on y chercherait en vain une étude spéciale sur le nodule *isolé* (qui est l'organe même de la fixation), son fonctionnement, ses

(1) Séance du 17 novembre 1941.

(2) S. WINOGRADSKY, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 209.

(3) S. WINOGRADSKY et H. WINOGRADSKY, *Ann. Inst. Pasteur*, 56, 1936, p. 221.

(4) S. WINOGRADSKY, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 661; *Ann. Inst. Pasteur*, 66, 1941, p. 97.

caractères chimique et physiologique. C'est cette étude que nous poursuivons.

Il est aisé de s'en procurer la quantité nécessaire pour les recherches, en s'adressant aux Légumineuses de culture potagère : pois, haricots, fèves. Les plantes arrachées avec précaution, on en détache immédiatement les racines, on les lave, on laisse se ressuyer, on enlève les nodules, que l'on sèche à 35-50°. Conservés à l'étuve à 35°, les nodules gardent leurs caractères inchangés pendant de longues années. Ce n'est qu'au bout de huit ans de conservation que l'on a observé quelque *affaiblissement*, d'ailleurs peu prononcé.

Pour les études quantitatives, on se servait de boîtes hermétiques en verre (sorte de petits dessiccateurs), où l'on plaçait quelques grammes de nodules, étalés dans une soucoupe plate, ouverte, dans le voisinage immédiat d'une capsule plate chargée de XXV gouttes d'acide sulfurique (pur Poulenc p. an.). Au bout de 24 heures, on retirait la capsule, on lavait avec beaucoup d'eau exempte d'ammoniac, on portait les eaux de lavage à 100^{cm^3}, et l'on y dosait finalement l'ammoniac par nesslérisation; en déduisant, bien entendu, la quantité d'ammoniac, d'ailleurs minime, que contenait l'acide employé.

Un fait remarquable s'est imposé à la suite de ces épreuves : séchés à l'air à la température de chambre, et même à l'étuve à 35°, les nodules continuent à dégager l'ammoniac, et ce n'est qu'en poussant la dessiccation jusqu'à poids constant dans un dessiccateur sur acide sulfurique, à 50°, prolongée plusieurs jours, que l'on réduit l'exhalation à zéro. Le plus faible taux d'humidité la déclenche à nouveau. Il suffit de laisser séjourner les nodules sur une table de laboratoire pendant quelques heures, pour constater que le dégagement a repris. L'effet est plus prononcé à mesure qu'on élève l'état hygrométrique des nodules, en plaçant le lot dans une chambre humide, dont on règle l'humidité, autant que possible, en y introduisant de petits carrés de papier à filtrer saturés d'eau. La capacité hygroscopique des nodules permet d'éviter dans ces expériences l'usage de l'eau, qui fait gonfler les nodules et les dénature en se prolongeant. Avec l'eau, les microbes, les bactéries surtout sont bannis des expériences, et avec celles-ci la nécessité d'employer des antiseptiques, pour dégager les effets des phénomènes purement catalytiques, des effets de l'action microbienne.

L'état hygrométrique des nodules est l'un des facteurs principaux de la libération de l'ammoniac. La température en est un autre : à 20°, le rendement est faible, parfois nul; à 50°, il paraît atteindre son maximum. Sous

l'influence des deux, il est possible de faire varier le rendement de 3g de nodules de 0 à 1000 γ d'azote ammoniacal en 24 heures. Quant au rendement pour une période prolongée, on totalise plusieurs milligrammes d'azote ammoniacal en répétant l'opération au cours de plusieurs mois, sans que l'on puisse remarquer quelques signes d'épuisement.

En voici un exemple :

	Rendement Az. amm.
	γ
3g nodules pois 1940, durée des épreuves 3 mois............	5120
3 » 1940, » 2 »	3020
3 » 1933, » 2 »	1028

On peut se demander si le lot de 1933, qui est encore actif, quoiqu'il paraisse affaibli, gardé à l'étuve à 35°, continuait tout ce temps à libérer l'ammoniac. Pour se faire une idée à ce sujet, on en retire rapidement environ 3g, que l'on place dans une boîte hermétique, pour doser l'ammoniac absorbé par XXV gouttes d'acide. Au bout de 24 heures, on nesslérise, et l'on trouve un rendement de 33 γ. En multipliant par le nombre de jours passés à 35°, on arriverait à un total hypothétique de l'ordre d'une centaine de milligrammes d'azote ammoniacal.

Quelle est l'origine de l'azote ammoniacal libéré en quantité si notable? Provient-il de l'azote immobilisé dans les cellules, ou bien est-ce l'atmosphère qui en serait la source?

On a tenté d'élucider cette question, au moyen de la méthode employée dans l'étude sur les *Azotobacter* (voir *loc. cit.*), dont le principe consiste à établir le bilan de l'azote d'une quantité déterminée de matière au bout d'une période de temps. Les expériences n'étaient possibles qu'en utilisant la matière des nodules réduite en poudre, que l'on éparpillait sur des plaques de silico-gel, ou que l'on humectait simplement avec un peu d'eau. Un nombre d'expériences, résumées sur le tableau qui suit, ont donné un résultat analogue à celui des expériences sur les *Azotobacter*.

	Azote			Azote ammoniacal
Poudre.	initial.	final.	Différence.	exhalé.
g	γ	γ		γ
0,041............	602,7	620,0	+ 18,3	810,0
0,2012...........	2957,6	2350,0	−607,6	742,4
0,2075...........	3050,2	2600,0	−450,0	732,4
0,0216...........	397,0	385,0	− 12,0	93,0

Dans ces expériences, également, le total de l'azote ammoniacal exhalé dépasse sensiblement la différence entre l'azote initial et l'azote final.

Mais la méthode est beaucoup plus difficilement maniable que dans le cas susdit, à cause même de la richesse de la matière des nodules en azote combiné. Malgré les doses minimes de matière, les expériences demandent beaucoup de temps, ainsi qu'un contrôle microscopique incessant, et l'emploi de toluène, pour prévenir l'ingérence des bactéries. Il est évident, enfin, que dans ces expériences, l'effet des enzymes de désamination pouvait se combiner à celui du système catalyseur qui nous intéresse. Les données obtenues restent tout de même dignes d'être signalées.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'études spéciales sur les enzymes que contiennent les nodules isolés. Mais l'uréase a été découverte dans les cultures des bactéries radicicoles par Beijerinck. Selon Fosse, les plantes légumineuses contiennent de l'urée ainsi que de l'uréase. Il est facile de déceler l'uréase dans les nodules, où sa présence est régulière. Il suffit d'immerger une quantité minime de nodules dans 10^{cm^3} d'une solution d'urée à 2 %, en ajoutant II-III gouttes d'une solution d'acide rosolique ou de bromthymol bleu, pour obtenir au bout d'une heure ou deux un virage net de l'indicateur. Pour déceler la présence de l'urée, il a suffi de prendre un demi-gramme de nodules, en les immergeant dans de l'eau pure additionnée d'indicateur. Le plus souvent, le virage apparaît au bout d'une heure; avec des nodules longtemps conservés, la réaction manque parfois.

Les mêmes épreuves ont été éxécutées, en remplaçant l'urée par une solution d'asparagine, de peptone, d'albumine d'œuf, par du lait. Mais avec ces substances, le résultat était toujours négatif.

En résumé, le seul enzyme de désamination décelable dans les nodules isolés est l'uréase, laquelle est rapidement inactivée par une température élevée, ce dont on s'assure au moyen des mêmes épreuves, en les exécutant parallèlement sur des nodules normaux, d'un côté, soumis à une courte ébullition, de l'autre.

L'uréase détruite, quel en serait l'effet sur le dégagement d'ammoniac? Pour y répondre, on divise un lot de nodules en deux motiés, dont l'une est autoclavée 30 minutes à 120°, l'autre laissée à l'état normal. On les place dans deux petits dessiccateurs sur acide sulfurique, d'après la méthode décrite, et on les tient 24 heures à 50°. Voici un exemple des rendements,

en γ, que l'on a obtenus avec deux portions de 3^g de nodules de pois :

Normaux	35,0 ([a])	45,0 ([b])	40,5	46,0γ
Autoclavés	56,0 ([a])	150,0 ([b])	121,0	103,0

([a]) Séchés à l'air. ([b]) Humidifiés.

Comme on le voit, la destruction de l'uréase, non seulement ne réduit pas le rendement en ammoniac, mais l'augmente, au contraire, de 2 à 3 fois; d'où il apparaît que l'uréase gêne, d'une manière ou d'une autre, le dégagement : phénomène auquel on ne trouve pas encore d'explication.

En résumé, *il n'existe aucun rapport entre l'action de l'uréase*, ainsi que de tout autre enzyme de désamination que l'on pourrait découvrir dans la matière des nodules, *et la libération chronique d'ammoniac que nous avons découvert. Celle-ci est réglée par un système thermorésistant capable d'exercer son activité dans un milieu privé d'eau liquide. Il n'appartient donc pas aux enzymes au sens strict du mot. Il paraît présenter un type de catalyseurs biologiques encore inconnu.*

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Chimie des corps organisés du Muséum national d'Histoire naturelle, pour la première ligne M. *Charles Sannié* obtient 36 suffrages ; il y a 3 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne M. *Marcel Frèrejacque* obtient 30 suffrages ; il y a 3 bulletins blancs et 1 bulletin nul.

En conséquence la liste présentée à M. le Secrétaire d'État à l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne . . . . M. **Charles Sannié**.
En seconde ligne . . . . M. **Marcel Frèrejacque**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Une page d'histoire des sciences*. 1661-1669. *Vingt-deux lettres inédites d'*André de Graindorge *à P.-D. Huet* publiées et annotées par M. Léon Tolmer.

2° GEORGES AUBERT. *Les sols de la France d'Outre-mer.*

3° EMANUEL REVICI. *Les déséquilibres oxybiotiques en biologie. Rôle des lipides.*

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur certaines composantes des lois de Cauchy.* Note de M. **DANIEL DUGUÉ**, présentée par M. Paul Montel.

On sait que les lois de Gauss et de Poisson, dont les fonctions caractéristiques sont respectivement $e^{-\frac{\sigma^2 t^2}{2}}$ et $e^{\lambda(e^{it}-1)}$, ne sont susceptibles de décomposition en une somme de deux variables indépendantes que si ces deux variables suivent elles-mêmes les lois de Gauss ou de Poisson; ces deux résultats sont dus à MM. Paul Lévy, Cramer et Raikoff. Les deux lois étant des lois stables, on pouvait se demander si le résultat était encore valable pour toutes les lois stables, et en particulier pour la loi de Cauchy de probabilité élémentaire $(1/\pi)[1/(1+x^2)]dx$ et de fonction caractéristique $e^{-|t|}$.

Les exemples ci-dessous prouvent *qu'il n'en est rien.* Nous nous proposons, en nous appuyant sur des résultats de M. Polyá [1], de construire deux variables aléatoires différentes de variables de Cauchy et dont la somme obéit à la loi de Cauchy.

Le résultat utilisé est le suivant : *Si* $\varphi(t)$ *est pair, et si, pour* $t \geqq 0$, *on a* $\varphi'(t) < 0$ *et* $\varphi''(t) > 0$, *alors* $\varphi(t)$ *est une fonction caractéristique.* Cet ensemble de conditions entraîne la non-analycité de $\varphi(t)$.

Il suffit donc de trouver $h'(t)$ tel que

$$\varphi_1(t) = e^{-|t|+h(t)} \quad \text{et} \quad \varphi_2(t) = e^{-|t|-h(t)}$$

satisfassent aux conditions. En prenant $h(t)$ pair, on devra avoir, pour $t > 0$,

$$-1 \pm h'(t) < 0 \quad \text{et} \quad \pm h''(t) + [-1 \pm h'(t)]^2 > 0.$$

La somme des deux variables aléatoires obéira à la loi de fonction caractéristique $e^{-2|t|}$, c'est-à-dire à une loi de Cauchy. On voit aisément que, si l'on prend $h(t) = \lambda(\cos t - 1)$, il suffit que λ soit inférieur à 1/3 pour que les conditions imposées soient réalisées. De même, si l'on pose $h(t) = \mu \sin|t|$ avec $\mu < 1/3$, on a encore deux variables permettant une décomposition du type fixé. Ces variables, de fonctions caractéristiques $e^{-|t| \pm \lambda(\cos t - 1)}$ et $e^{-|t| \pm \mu \sin|t|}$, appartiennent au domaine d'attraction de la loi de Cauchy (la

(1) *Math. Zeitschrift*, **2**, 1918, p. 378, et **18**, 1923, p. 104.

loi de probabilité de la moyenne de n variables indépendantes converge vers la loi de Cauchy pour n infini), mais elles ne sont pas stables. On peut se poser la question de savoir si les lois stables de fonctions caractéristiques $e^{-|t|^\alpha}$ $(0 < \alpha < 1)$ sont susceptibles de décompositions différentes des décompositions banales $e^{-c|t|^\alpha}$. Il est plus difficile de trouver un exemple analogue au précédent, et il se pourrait que le théorème de M. Paul Lévy s'appliquât.

En s'appuyant sur ce théorème et sur le résultat de M. Polyá, on peut écrire un ensemble d'inégalités concernant toute fonction réelle dérivable deux fois sur le demi-axe positif :

Les seules fonctions réelles $h(t)$, telles que l'on ait $(0 \leq t < +\infty)$,

$$-t \pm h'(t) < 0 \quad \text{et} \quad -1 \pm h''(t) + [-t \pm h'(t)]^2 > 0$$

sont les fonctions $h(t) = -A(t^2/2)$ *avec* $(0 < A < 1)$.

En effet, s'il en existait d'autres, on aurait une décomposition de la loi de Gauss en deux lois non gaussiennes.

Le résultat de M. Raikoff concernant la loi de Poisson ne peut donner naissance à des inégalités de cette nature, la fonction caractéristique de la loi de Poisson n'étant pas réelle sur l'axe réel.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Tourbillons en tores dans l'écrasement des filets liquides contre un plan solide et procédé très sensible pour les déceler.* Note de M. **Roger Mérigoux**, présentée par M. Henri Villat.

Decharme a signalé (¹), en 1881, que des gouttes ou des filets d'eau, s'écrasant sur une plaque de verre horizontale recouverte de poudre de minium, pouvaient y produire, par rassemblement inégal de la poudre, des figures circulaires très régulières, et cet auteur a utilisé ces figures pour tenter d'établir une analogie étroite entre l'hydrodynamique et l'électromagnétisme.

J'ai montré récemment (²) que des figures similaires se retrouvent, formées de bulles de gaz microscopiques, dans l'inégale adhésion d'une goutte de paraffine écrasée et solidifiée contre un plan solide, et j'ai interprété la formation de ces figures par l'établissement de tourbillonnements en tores microscopiques.

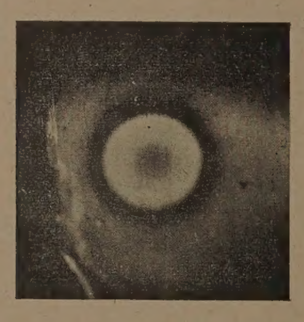
(¹) *Comptes rendus*, 93, 1881, p. 408; 94, 1882, p. 722; 98, 1884, p. 558.
(²) *Cahiers de Physique de la zone libre*, n° 4, octobre 1941.

Ce sont également des petits tourbillons qui paraissent s'établir au point d'écrasement d'un filet liquide, et il est possible de les déceler aisément par la méthode suivante :

1° Le plan horizontal est constitué par une plaquette d'argent pur soigneusement polie, puis exposée sous cloche aux vapeurs dégagées par quelques cristaux d'iode. La couche d'iodure d'argent, qui s'épaissit régulièrement, fait défiler, sous l'aspect de teintes plates, les couleurs d'interférence de l'échelle de Newton que l'on arrête au sixième ordre.

2° On ajoute à l'eau devant former une faible quantité d'hyposulfite de soude capable de dissoudre, avec une rapidité convenable, la mince couche d'iodure et de faire remonter ainsi les teintes vers les colorations intenses des premiers ordres, l'amincissement de la couche étant d'autant plus accusé que le balayage du plan par le liquide est plus intense au point considéré.

La sensibilité de cette méthode est telle que quelques secondes suffisent, en général, pour que les moindres particularités du mouvement s'impriment sur la plaquette d'argent sous forme de traces intensément colorées. On peut également photographier ces figures en utilisant des plaques panchromatiques : les différences de couleurs ne sont plus sensibles, mais on peut encore enregistrer les inégalités du pouvoir réflecteur qu'elles entraînent. L'avantage de cet enregistrement est de simplifier l'aspect des figures et de mieux déceler les zones à limitations nettes vraisemblablement dues à la formation des tourbillons.



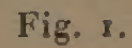


Fig. 1.

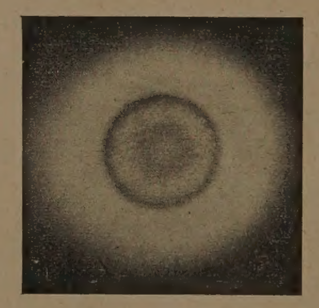


Fig. 2.

Les figures 1 et 2 (6 X), enregistrées sur plaques panchromatiques, correspondent à des filets d'eau de $1^{mm},8$ de diamètre possédant une vitesse de chute de 120 cm/sec au point d'écrasement. Elles représentent les deux

genres d'anneaux qui s'observent le plus fréquemment : balayage central intense pour la première figure et faible pour la deuxième.

Dans les deux cas, ces figures s'expliquent simplement si l'on admet l'existence de tourbillonnements en tores centrés sur l'axe d'écrasement.

SPECTROSCOPIE. — *Les spectres Raman et infrarouges de quelques nitrates d'alcoyles. Structure et modes de vibration de ces composés.* Note de MM. **Jean Lecomte** et **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Aimé Cotton.

Quoique les spectres de diffusion des nitrates d'alcoyles, de formule générale $R—O—NO^2$, et le spectre infrarouge du premier terme aient déjà été étudiés partiellement par d'autres auteurs ([1]), il nous a semblé profitable de reprendre cette étude, d'une part en mesurant la dépolarisation des raies Raman, d'autre part en étendant les mesures d'absorption infrarouges.

1° *Nitrate de méthyle.* — Les valences d'un atome d'oxygène faisant entre elles un angle voisin de 110°, les atomes C, O et N de la molécule $CH^3—O—NO^2$ ne sont pas alignés. Le plan de symétrie π que ces atomes déterminent entraîne la présence de raies Raman dépolarisées. Conformément aux conclusions de Chedin ([1]) fondées sur l'effet Raman, et de Pauling et Brockway ([2]) qui s'appuient sur la diffraction électronique, nous placerons le plan P du groupe $—N\langle^{O}_{O}$ perpendiculairement au plan π. Si ces deux plans coïncidaient, la vibration antisymétrique de valence du groupe ne pourrait pas donner la raie polarisée que l'on observe. Voici les résultats expérimentaux, avec les notations courantes :

Raman......	355	582	668	–	865	996	–	1161	1184	1203
Intensités....	M	F	AF	–	F	M	–	f	f	f
ρ...........	0,45	0,54	0,83	–	0,26	0,68	–	D	D	P
Infrarouge...	–	577	660	753	858	984	1136	1190		–
Intensités....	–	F	F	AF	F	F	f	f		–
Raman......	1291	1397	1443	1460	1528	1644	2827	2968	3050	–
Intensités....	F	tf?	AF	M	f	AF	f	F	f	–
ρ...........	0,35	P?	0,84	D	P	0,83	P	P	D	–
Infrarouge...	1281	–	1455		–	–	–	–	–	–
Intensités....	F		AF							

([1]) Dadieu, Jele et Kohlrausch, *Wien. Ber.*, II*a*, 140, 1931, p. 293; Ganesan et Thatte, *Phil. Mag.*, 14, 1932, p. 1070; Médard et Alquier, *J. Chim. Phys.*, 31, 1934, p. 281; Chedin, *J. de Phys.*, 10, 1939, p. 445; Kettering et Sleator, *Physics*, 4, 1933, p. 39.

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 15.

Les 18 modes normaux de vibration du nitrate de méthyle sont tous actifs dans la diffusion et l'absorption. Nous allons montrer que 14 (et peut-être 16) d'entre eux se laissent représenter par des fréquences observées. On trouve :

Six vibrations internes du groupe CH^3, deux vibrations de valence symétrique et une vibration de valence antisymétrique, correspondant respectivement aux raies polarisées 2827 et 2968, et à la raie dépolarisée 3050 cm^{-1}. Les trois vibrations de déformation se placent probablement à 1203 (P), 1443 et 1460 (D) cm^{-1}.

Trois vibrations internes du groupe NO^2, les vibrations de valence, symétrique et antisymétrique, ont été identifiées depuis longtemps avec les fréquences 1291 (P) et 1640 (D). D'après les recherches de l'un de nous ([3]), il faut chercher la fréquence de la vibration de déformation vers 860 cm^{-1}, où une raie Raman forte et polarisée correspond ici à une bande infrarouge intense.

Neuf vibrations de l'ensemble de la molécule, pour justifier les interprétations qui vont suivre et les rendre plus intuitives, nous comparerons la molécule de nitrate de méthyle à des molécules plus simples. Nous pouvons d'abord la considérer comme un modèle à trois masses $(CH^3).O.(NO^2)$, dont nous plaçons les deux vibrations de valence (symétrique et antisymétrique) vers 580 et 990 cm^{-1}, et la vibration de déformation angulaire vers 355 cm^{-1}. Les raies Raman correspondantes sont bien polarisées, et les valeurs de ces fréquences s'intègrent correctement dans les suites correspondantes des composés $(CH^3)-(CH^2)-X$, dont les spectres sont comparables à celui du nitrate de méthyle.

On peut aussi comparer la molécule étudiée à un modèle moléculaire en Y, $(CH^3-O)-N\langle{}^{O}_{O}$, qui possède six vibrations propres. Parmi celles-ci, quatre ont déjà été considérées (trois se rapportent au groupe NO^2, une à la vibration de valence symétrique de la chaîne). Laissant de côté la vibration gauche, que nous n'avons pas déterminée, la fréquence vers 660 cm^{-1} peut être attribuée à une vibration de déformation antisymétrique ω, dans laquelle les groupes NO^2 et (CH^3O) exécutent des rotations dans leurs plans et en sens inverses, ce qui explique la dépolarisation de la raie Raman.

La forte bande infrarouge à 753 cm^{-1} (qui existe aussi dans les spectres

---

([3]) J.-P. Mathieu et D. Massignon, *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 1084.

des homologues et qui se retrouve d'ailleurs dans une suite de fréquences appartenant aux composés $C^2H^5—X$) provient probablement d'une vibration gauche produisant une forte variation du moment électrique, ce qui explique l'intensité de l'absorption. Cette vibration, ainsi qu'une autre, dont la position se confond sans doute ici avec celle d'une raie de la chaîne, mais qui se manifeste, pour les homologues, par des raies Raman dépolarisées vers 1025-1050 cm^{-1}, sont dérivées d'une vibration dégénérée du modèle $CH^3—X$, située entre 1200 et 880 cm^{-1}, dans laquelle les masses vibrantes décrivent de petites ellipses normalement à l'axe du modèle.

Des deux vibrations restantes, l'une est une vibration gauche γ(CH) et correspond probablement à l'une des raies Raman dépolarisées situées à 1161 et 1184 cm^{-1}; l'autre est une vibration de torsion que nous n'avons pu classer.

Homologues du nitrate de méthyle. — La discussion complète des spectres de ces composés sera faite dans un autre Recueil, et nous nous bornerons à indiquer les principales conclusions :

a. La multiplication des raies Raman dans les régions de 3000 et de 1300-1450 cm^{-1} indique que les groupes CH^2, provenant de l'allongement de la chaîne, se différencient par leur mode de vibration.

b. Les fréquences propres au groupement NO^2 n'éprouvent pas de variation systématique en passant du nitrate de méthyle au nitrate de butyle.

c. A partir du nitrate d'éthyle, il est impossible d'expliquer l'apparition des nombreuses bandes Raman et infrarouges qu'on observe, si l'on n'admet pas *la présence de deux formes moléculaires différant par la forme de la chaîne carbonée*. Ce résultat est d'accord avec l'interprétation des spectres des composés $C^nH^{2n+1}X$, qui sont comparables à ceux des nitrates d'alcoyles. Ainsi on constate des dédoublements pour la vibration de valence $C^nH^{2n+1}—(ONO^2)$: une raie vers 570 cm^{-1}, et l'autre vers 577 (éthyle) ou 610 (termes suivants); pour la vibration ω, vers 650 et vers 700 cm^{-1}; pour les vibrations de valence C—C : 1093 et 1120 (éthyle), 1117 et 1134 (propyle), 1125 et 1151 (butyle). Entre 850 et 950 cm^{-1}, on observe enfin un nombre de fréquences, attribuées à des vibrations antisymétriques de valence de la chaîne, tel qu'il est incompatible avec l'existence d'une seule forme moléculaire.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure des masses des mésotons par choc élastique. Détermination du domaine d'application de la méthode.* Note[1] de M. **R. Richard-Foy**, présentée par M. Maurice de Broglie.

La méthode considérée comme la plus sûre pour une mesure directe de la masse (m/e) des particules de grande énergie des rayons cosmiques est celle du choc élastique entre la particule incidente et un électron au repos.

De telles collisions sont rares, et il est nécessaire de se placer dans les meilleures conditions expérimentales pour tirer le maximum d'efficacité de la méthode. Jusqu'à ce jour elle a permis d'effectuer une bonne mesure de masse sur un mésoton du rayonnement cosmique [2], les autres collisions observées par divers auteurs n'étant pas exploitables. Nous nous sommes proposé de déterminer les conditions les plus favorables à l'emploi systématique de cette méthode, d'ailleurs applicable à la mesure des masses des particules de grande énergie, quelle que soit leur origine.

En supposant que les deux particules (incidente et heurtée) ont même charge électrique et ont leurs trajectoires perpendiculaires au champ magnétique H utilisé, nous avons déjà trouvé [2] que le rapport μ_0 de la masse au repos de la particule incidente à celle de la particule heurtée (m_0) s'exprime par la relation simple suivante, en fonction des rayons de courbure ρ_1 et ρ_3 des deux particules $(\rho_1 \gg \rho_3)$ et de la distance f dont la particule heurtée s'écarte de la particule incidente,

$$\mu_0 = \frac{\rho_1}{\rho_0(\rho_4 - \rho_0)} \sqrt{(\rho_3 + \rho_4 - \rho_0 - f)(\rho_3 - \rho_4 + \rho_0 - f)}.$$

Dans cette relation

$$\rho_4 = \sqrt{\rho_3^2 + \rho_0^2} \qquad \text{et} \qquad \rho_0 = \frac{m_0 c^2}{ec\mathrm{H}},$$

nous avons traduit cette formule par un abaque à points alignés dont les variables ne dépendent pas du champ et représentent donc les éléments physiques du choc. Cet abaque nous donne la valeur de $\mu_0(\rho_0/\rho_1) = z$ en fonction de ρ_3/ρ_0 et f/ρ_0. Lorsque le secondaire n'est pas dans le plan perpendiculaire au champ, mais fait un angle ζ avec ce plan, la formule

---

(1) Séance du 17 novembre 1941.

(2) L. Leprince-Ringuet, S. Gorodetsky, E. Nageotte et R. Richard-Foy, *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 382.

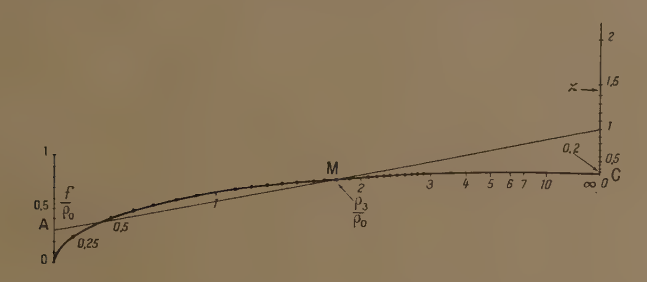
précédente devient, quel que soit ζ,

$$\mu_0 = \frac{\rho_1}{\rho_0}\sqrt{(\rho_3 + r_4 - \rho_0 - f)(\rho_3 - r_4 + \rho_0 - f)} \quad \text{avec} \quad r_4 = \sqrt{\left(\frac{\rho_3}{\cos\zeta}\right)^2 + \rho_0^2}.$$

L'abaque traduit aussi cette formule à condition d'y remplacer ρ_3 par $\rho_3/\cos\zeta$, et d'ajouter à f une flèche fictive $f' = \rho_3(1 - \cos\zeta)/\cos\zeta$.

Les graduations en z sur l'abaque se resserrent très rapidement au voisinage de zéro; les incertitudes expérimentales habituelles sur la position des points $A(f/\rho_0)$ et $M(\rho_3/\rho_0)$ ne permettent donc pas, lorsque z est petit, de discerner z de la valeur zéro.

Pratiquement, dès que z est au voisinage de 0,2, on n'a plus aucun renseignement sur la valeur de μ_0. On voit de même que lorsque ρ_3/ρ_0 est trop grand ou trop petit, on ne peut pas déterminer z avec précision. Pratiquement il faut que ce rapport oscille dans des limites de l'ordre 0,7 à 5. Enfin la tangente en C à l'échelle des ρ_3/ρ_0 étant horizontale, on se rend compte que la flèche ne peut jamais atteindre la valeur ρ_0.



Comme ρ en cm $= 1700/H$ gauss, si l'on veut mesurer avec précision la masse d'une particule, il faudra tout d'abord avoir un champ faible pour que ρ_0 ne soit pas trop petit et que l'on puisse mesurer avec précision f et ρ_3. Cela conduit à une valeur maximum du champ magnétique de l'ordre de 3500 gauss.

Il faudra ensuite que le moment cinétique de la particule incidente ne soit pas trop grand pour que $z > 0,2$. Ce moment cinétique maximum est de l'ordre de $2\mu_0 . 10^6$ eV. Lorsqu'on se donne H, il lui correspond une valeur maximum de ρ_1, et la précision que l'on désire sur ρ_1 permet de déterminer la longueur optima de la chambre de Wilson à employer pour la mesure d'une masse μ_0 donnée. Si l'on dispose d'une chambre de longueur supérieure à la longueur calculée, on peut alors diminuer utilement le champ magnétique. Ainsi, pour les mésotons de μ_0 autour

de 250, il suffit, pour une chambre d'environ 60^cm de long et pour une précision supérieure à 10 %, d'un champ de 1200 gauss; tandis que, pour des protons, pour avoir la même précision, il faut utiliser le champ de 3500 gauss et une chambre de longueur supérieure à 1^m.

La probabilité théorique d'obtenir un secondaire (3) tel que $\rho_3 > 0,7\,\rho_0$ peut se mettre sous la forme approchée : $P \sim 2\pi(e^2/m_0c^2)^2\, N l Z\,[\rho_0/(\rho_4 - \rho_0)]$ (l, longueur de trajectoire, N, nombre de molécules par unité de volume, Z, numéro atomique du gaz).

Cela donne pour une chambre de 60^cm remplie d'argon sous 3 ou 4 atmosphères un cliché de choc toutes les dix photographies environ.

Expérimentalement, l'existence d'une limite maximum du moment cinétique des particules incidentes pour pouvoir appliquer la méthode, conduit à filtrer dans le rayonnement pénétrant une bande d'énergie située au voisinage du maximum du spectre et ayant pour étendue la valeur de cette limite. L'existence de cette limite montre qu'actuellement, au delà d'un certain domaine d'énergie, la valeur de la masse au repos est incalculable par toute méthode, y compris la méthode du choc élastique.

PHOTOCHIMIE. — *Sur la destruction photochimique de l'acide ascorbique.* Note de M. **Michel Vacher** et Mlle **Yvonne Lortie**, présentée par M. Aimé Cotton.

La destruction photochimique de l'acide ascorbique est à la base d'une méthode classique de dosage de cet acide. Nous nous sommes proposé de rendre à la fois plus pratique et plus précise la technique de cette destruction (1).

L'acide ascorbique présente, en solution dans l'eau, une bande d'absorption ultraviolette large de 440 Å (2) dont l'axe se situe vers 2650 Å. Il était naturel, pour réaliser la destruction photochimique de cette substance, d'utiliser l'action de radiations appartenant à cette bande.

Or la raie 2536,7 Å du mercure se trouve contenue dans cette bande, du

(3) H.-S. Bhabha, *Proc. of. Roy. Soc.*, A, **164**, n° **917**, 1938, p. 270.

(1) A. Chevallier et Y. Choron, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **19**, 1937, p. 511; *C. R. Soc. Biol.*, **124**, 1934, p. 453.

(2) Nous appelons largeur de la bande la distance entre les radiations 2395 et 2835 Å pour lesquelles la densité optique est moitié de la densité maximum de la bande.

côté des grandes fréquences, le plus favorable à l'action photochimique (³).

Malheureusement, cette raie a les caractères d'une raie de résonance : dans le rayonnement des arcs jaillissant dans la vapeur de mercure sous des pressions de l'ordre de 100^{atm}, elle est renversée et étalée au point de donner dans le spectre une bande obscure de 60 Å environ (⁴); dans les arcs jaillissant dans la vapeur de mercure sous une pression voisine, en régime permanent, de la pression atmosphérique, elle est encore suffisamment renversée pour que son intensité résiduelle, due à ses ailes non absorbées, soit faible, et insuffisante pour réaliser, dans les conditions normales d'emploi, la destruction photochimique de l'acide ascorbique (⁵).

Nous avons pu réaliser cette destruction à l'aide du rayonnement de luminescence d'un tube commercial à vapeur de mercure fonctionnant sous basse pression, dont la radiation de résonance transporte à elle seule environ les deux tiers de la puissance totale rayonnée entre les raies 2302 et 5791 Å incluses. Le tube utilisé, en silice fondue, a une longueur de 4^m; il est enroulé en une hélice de diamètre 7^{cm} et de pas $0^{cm},5$. Il contient, en même temps qu'un peu de mercure, une petite quantité d'argon, qui diminue la tension d'amorçage du tube (⁶), et dont l'émission lumineuse disparaît dès l'établissement du régime permanent, quand la pression de la vapeur de mercure est devenue suffisante, puisque le potentiel de résonance de l'argon (11,59 volts) est supérieur au potentiel d'ionisation du mercure (10,38 volts). Le tube fonctionne avec une bonne stabilité, et la tension à ses bornes peut facilement être maintenue constante à 1 % près. En régime normal, il est alimenté en courant alternatif sous 11700 volts, et l'intensité qui le traverse varie très peu en fonction de la tension : un accroissement de 1 % de la tension entraîne un accroissement de 0,37 % de l'intensité; l'ensemble constitué par le tube et son transformateur, alimenté sous 115 volts, absorbe une puissance de 213 watts.

Nous avons étudié l'action du rayonnement de ce tube sur des solutions

---

(³) On pourrait d'ailleurs, si l'on en éprouvait le besoin, centrer exactement la bande sur 2536,7 Å; il suffirait d'opérer au pH convenable de 3,65 environ (calculé d'après des données extraites d'un travail de B. Skarzinski, *Bull. Ac. Pol. Sci.*, A, 1937, p. 462).

(⁴) La bande présente un bord à peu près net à 2533,7 Å, et un bord dégradé vers 2594 Å.

(⁵) Elle ne transporte dans ces conditions qu'environ 4 % de la puissance totale rayonnée entre les raies 2302 et 5791 Å incluses.

(⁶) Tension d'amorçage, 6800 volts.

aqueuses d'acide ascorbique au 1/100000e, protégées contre l'oxydation à l'oxygène de l'air par addition de 1/50000e de cyanure de potassium, et amenées au pH de 6,5 par addition de la quantité convenable d'acide chlorhydrique pur; la solution est introduite dans une cuve de silice cylindrique de 30^{mm} de diamètre et de 10^{mm} d'épaisseur; la cuve est placée au milieu de l'enroulement du tube, et y est soumise pendant des durées variables au rayonnement de régime permanent. La destruction est complète en 10 secondes; elle se traduit par la disparition de la bande d'absorption de l'acide ascorbique. La solution ainsi obtenue ne se distingue pas, par son spectre d'absorption, d'une solution aqueuse ne contenant que du cyanure de potassium à la même concentration, qui est elle-même insensible au rayonnement.

Le phénomène de destruction semble à peu près indépendant du pH de la solution : toutes les destructions effectuées sur des solutions de pH respectifs 6,5, 6,3, 4 et 1,7, et contenant aux mêmes concentrations l'acide ascorbique et le cyanure de potassium, ont été terminées en des temps compris entre 10 et 15 secondes.

La destruction photochimique de l'acide ascorbique en vue de son dosage s'effectue dans des solutions organiques complexes extraites des tissus végétaux ou animaux; il peut être avantageux, dans ce cas, de n'utiliser pratiquement qu'une radiation monochromatique : les substances étrangères photosensibles risquent moins d'être altérées par une radiation déterminée que par un spectre discontinu riche en raies d'intensités comparables, ou par un spectre continu qui contiendrait à coup sûr les radiations auxquelles elles sont sensibles.

En résumé, ce procédé, facile à mettre en œuvre avec un matériel relativement peu coûteux, conduit à une destruction photochimique rapide de l'acide ascorbique; la stabilité de fonctionnement du tube permet de doser avec précision l'éclairage nécessaire, et permettrait éventuellement de calculer un rendement quantique [7]; enfin le caractère quasi monochromatique du rayonnement utilisé permet d'espérer, dans le cas d'une destruction en milieu organique complexe, une sélectivité intéressante de l'action photochimique.

---

(7) A. Chevallier et P. Dubouloz, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 18, 1936, p. 190.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la formation des complexes des acides tartrique et métatungstique.* Note de M[lles] **Marcelle Murgier** et **Marguerite Cordier**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'addition d'un tungstate ou d'un molybdate à l'acide tartrique produit une énorme variation de pouvoir rotatoire et donne lieu à la formation de complexes bien définis qui ont été étudiés par M. E. Darmois pour les complexes molybdo-maliques et molybdo-tartriques ([1]).

L'analogie des acides tungstique et molybdique nous a amenées à étudier la formation des complexes tungsto-tartriques par action de l'acide métatungstique sur l'acide tartrique.

A cet effet, nous avons préparé des solutions équimoléculaires d'acide tartrique et d'acide métatungstique, obtenues par décomposition du métatungstate de baryum par l'acide sulfurique, et nous avons étudié le mélange contenant x^{cm^3} de TH^2 et $(20 - x)^{cm^3}$ de $W^4O^{13}H^2$.

Ce mélange présente une mutarotation importante qui dure plusieurs semaines. Les rotations finales ne peuvent être déterminées; les différentes solutions s'altèrent progressivement et d'autant plus vite qu'elles contiennent plus d'acide métatungstique. Nous avons essayé d'accélérer la mutarotation par chauffage des solutions pendant plusieurs heures à une température comprise entre 50° et 60°. Mais les solutions floculent alors plus rapidement, l'acide métatungstique se transformant probablement en acide tungstique.

Les rotations sont observées sous 2 dm pour la raie verte du mercure et la dispersion est mesurée par le quotient des deux rotations pour les raies jaune et indigo.

La dispersion des solutions, anormale au début, devient ensuite supérieure à celle de l'acide tartrique. C'est donc qu'il se forme au moins deux composés : l'un gauche, qui apparaît pendant les premiers temps de la réaction, l'autre droit.

Pour observer la formation du composé gauche, nous avons ralenti la mutarotation en opérant à 0°. Pour l'étude du composé droit, les rotations sont mesurées à 20°.

Voici deux tableaux donnant, le premier les valeurs de α_v, le second les

---

([1]) *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 1140

valeurs de la dispersion, pour des solutions titrant $0^{mol},575$ au litre. La première ligne de chaque tableau se rapporte au composé gauche et les autres au composé droit.

x	4.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	16.	20.
α_V à 0° (t 10 m)	0,15	0,26	0,34	0,45	0,53	0,61	0,75	0,83	0,96	1,09	1,36	2,30
20° (1 j)	1,03	1,48	1,65	1,87	2,06	2,17	2,30	2,33	2,37	2,36	2,33	2,70
20° (2 j)	–	2,16	2,50	2,84	3,12	3,50	3,87	3,88	4,22	4,44	4,37	–
$\alpha_I:\alpha_J$ à 0° (t 10 m)	–0,92	0,03	0,05	0,11	0,16	0,26	0,45	0,47	0,50	0,60	0,72	–
20° (1 j)	1,59	1,57	1,55	1,54	1,54	1,49	1,47	1,43	1,38	1,35	1,28	1,15
20° (2 j) (après chauffage)	–	1,70	1,70	1,70	1,69	1,68	1,67	1,67	1,65	1,64	1,61	–

L'écart maximum entre la rotation du mélange et celle que l'on déduirait de la formule d'additivité paraît donner pour le composé gauche la formule $1\,TH^2 - 1\,W^4O^{13}H^2$.

Quant au composé droit, il semble qu'au bout d'un jour il ait encore la formule $1\,TH^2 - 1\,W^4O^{13}H^2$, mais la mutarotation continue et progressivement les solutions floculent.

L'étude du composé droit sera reprise par une autre méthode.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'importance radiobiologique de l'activation de l'oxygène*. Note de MM. **Jean Loiseleur**, **Raymond Latarjet** et Mlle **Thérèse Caillot**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'irradiation de l'eau, en présence ou en l'absence d'oxygène dissous, laisse entrevoir le rôle essentiel que pourrait jouer l'activation de l'oxygène dans les actions radiobiologiques.

Certains auteurs ont déjà montré ([1]) que la formation d'eau oxygénée dans l'eau irradiée est liée à la présence d'oxygène dissous : si l'eau irradiée a été soigneusement débarrassée d'oxygène, la quantité d'eau oxygénée formée devient si faible qu'elle échappe à la réaction au chlorure de titane.

I. La méthode très sensible de dosage proposée par Denigès ([2]) nous a

---

([1]) O. Risse, *Z. für Physik. Chemie*, **140**, 1929, p. 113.; C. V. Taylor, J. O. Thomas et M. G. Brown, *Physiol. Zool.*, 6, 1933, p. 467; H. Fricke, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 349; *Symposia on Quantitative Biology*, **2**, 1934.

([2]) *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 196.

permis de préciser cette intervention de l'oxygène dissous en comparant les effets d'une même dose de rayons X sur une solution aqueuse : 1° saturée d'oxygène; 2° privée d'oxygène.

Les solutions étaient constituées par de l'eau bidistillée, additionnée de tampon de Clark et Lubs, de façon à définir le pH. Ces solutions étaient enfermées dans des boîtes à parois de verre mince, profondes de 4^{mm}. Les conditions d'irradiation ont été identiques dans tous les cas : raie Kα de Mo, filtrée sur 0^{mm},05 de Al; 17,5 kV; 36 mA; intensité à la surface de la boîte, 40000 r/minute, à la surface de l'eau, 20000 r/minute; durée de l'irradiation, 30 minutes; dose administrée, 600000 r.

En l'absence d'oxygène (milieux préalablement soumis à l'ébullition et manipulés ensuite à l'abri de l'air), l'irradiation ne permet de déceler que la formation d'une quantité très faible d'eau oxygénée. Au contraire, en présence d'oxygène (milieux préalablement saturés par barbotage de ce gaz), l'irradiation entraîne la formation de quantités beaucoup plus importantes (3) d'eau oxygénée, et ceci dans tout le domaine biologique du pH. Voici les quantités d'eau oxygénée formée, exprimées en milligrammes par litre :

	pH.......	2,2.	7.	9.
H^2O^2 formée	solution privée d'oxygène......	0,3	0,24	0,24
	» saturée »	4,8	6	3,6

II. Le schéma proposé antérieurement par Piffault (4) pour la formation de l'eau oxygénée

$$2\,H^2O \rightarrow H^2O^2 + H^2$$

ne permettrait pas d'interpréter l'intervention de l'oxygène. Nos expériences mettent au contraire en évidence l'activation primaire de l'oxygène (5), ce dernier pouvant alors réagir secondairement sur les ions H^+ rencontrés dans le milieu, et jouer ainsi le rôle d'accepteur :

$$O^2 + 2e \rightarrow \begin{matrix} O^- \\ | \\ O^- \end{matrix} \quad \text{(réaction primaire)},$$

$$\begin{matrix} O^- \\ | \\ O^- \end{matrix} + 2H^+ \rightarrow H^2O^2.$$

(3) Ces quantités sont superposables à celles mesurées par Bonèt-Maury dans de l'eau irradiée par des doses équivalentes de radon (*C. R. Soc. Biol.*, **135**, 1941, p. 941).

(4) *C. R. Soc. Biol.*, **130**, 1939, p, 43.

(5) Cette activation est réalisée, soit directement par les corpuscules chargés que le rayonnement libère dans le liquide, soit, ce qui paraît plus probable, par l'intermédiaire des molécules d'eau activées

III. Un tel mécanisme n'est pas exclusif de l'activation de toute autre molécule présente, *à l'état libre*, dans le milieu irradié. Mais comme, dans les conditions d'irradiation des milieux biologiques, c'est l'oxygène qui est toujours présent, on est conduit à attribuer. en radiobiologie, un rôle important à l'activation de l'oxygène moléculaire. L'accepteur d'oxygène peut être constitué par toute molécule rencontrée par cet atome excité : dans le cas où cette molécule est indispensable à la vie d'une cellule, son oxydation *directe* serait l'origine d'une radiolésion élémentaire. Parallèlement, les ions hydrogène présents dans le milieu cellulaire peuvent également intervenir comme accepteur, en entraînant la formation concomitante d'eau oxgénée.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Application de la méthode de dégazage par bombardement électronique au dosage des gaz dans les aciers nickel-chrome.* Note de M. **Léon Moreau**, présentée par M. Paul Lebeau.

Les gaz contenus dans les aciers spéciaux nickel-chrome peuvent modifier leurs propriétés telles que la tenue à la corrosion, la soudabilité au verre et même leur stabilité. Il était donc intéressant de pouvoir les doser. Nous avons utilisé pour cela notre méthode de dégazage par bombardement électronique ([1]) et ([2]).

Le tableau ci-contre groupe les résultats d'un certain nombre de nos mesures. Nous constatons que tous les alliages contenant du chrome renferment des quantités d'azote plus ou moins grandes. Notre méthode de dégazage implique que les atomes combinés au métal puissent diffuser à la température ordinaire jusqu'à la surface. Or nous avons déjà publié que ce cheminement de l'azote ne se produit, dans l'aluminium, qu'en présence d'une certaine concentration en hydrogène ([2]). Il n'était donc pas démontré, *a priori*, que notre méthode donnait un chiffre correct pour l'azote. Nous avons donc contrôlé ce dosage par une analyse chimique de l'azote, dont le principe est le même que celui de la méthode de Kjeldahl. Nous avons opéré de la façon suivante : le métal est mis en solution dans un acide; l'azote combiné donne naissance au sel d'ammonium de cet acide. La distillation, en présence d'un excès de soude, permet de recueillir

([1]) Méthode Chaudron-Moreau, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 212.
([2]) Moreau, *Thèse*, Lille, 1938.

ensuite la totalité de l'ammoniac qui est dosé au moyen d'une solution titrée d'acide d'où l'on déduit le titre en azote du métal.

Nature du métal.	Dosage par bombardement électronique. cm³ pour 100g de métal.	Composition des gaz, cm³ pour 100g de métal: CO.	H^2.	N^2.	N^2 dosé par voie chimique, cm³ pour 100g de métal.
Nickel pur en fils 0mm,3	63	22,5	40,5	néant	néant
Nickel électrolytique recuit (feuille de 1mm)	54	12	42	néant	néant
Nickel commercial (feuilles de 1mm)	80,5	23	57,5	néant	néant
Nickel commercial (feuilles de 2mm)	88	13,2	74,8	néant	néant
Acier inoxydable 18/8 (*e*, 1mm)	64,5	9	27	28,5	31
Austénite au chrome (*e*, 1mm)	67	15	29,5	22,5	24
Alliage FeNiCoTi (Ni, 79; Co, 18; Fe, 2; Ti, 0,8)	54	néant	35	19	20
Alliage CoNiFe (Ni, 54,5; Co, 44,5; Fe, 1)	75,5	6,6	63	5,9	6,5
Alliage NiCr pour résistance électrique	90	33	27	30	28
Alliage NiCr (Si, 1,25; Ni, 76; Cr, 20; FeAl, 2,7)	–	–	–	–	–

Cette méthode de dosage volumétrique offre une précision bien suffisante puisqu'elle permet de déceler des quantités d'azote inférieures à 0,0025 %, soit 2cm³ d'azote pour 100g de métal.

L'examen du tableau ci-dessus permet de constater une bonne concordance des résultats obtenus par les deux méthodes de dosage de l'azote (moins de 10 % près). Les échantillons de nickel étudiés ne contiennent pas d'azote.

On pouvait se demander si les méthodes ordinaires de chauffage dans le vide ou de fusion permettaient d'obtenir le même résultat.

Nos expériences ont été faites dans un four à induction où l'on maintient aisément un vide de l'ordre de 10^{-4} mm aux températures comprises entre 1200 et 1600°. Les derniers essais ont porté sur l'alliage pour résistance électrique de composition Si 1,25; Ni 76; Cr 20; Fe Al 2,7. Étant

donné les très hautes températures auxquelles il faut porter le métal, ces techniques sont particulièrement délicates et coûteuses. Comme le montre le tableau ci-dessous, elles ne donnent pas un dosage complet des gaz. Toutefois la fusion dans le vide par chauffage à haute fréquence permet d'obtenir des chiffres assez voisins des précédents. Dans ce tableau nous

	Volumes extraits par bombardement électronique.				N^2 dosé par voie chimique,
	cm^3 pour 100^g de métal.	Composition des gaz, cm^3 pour 100^g de métal			cm^3 pour 100^g de métal.
Traitement subi par le métal.		CO.	H^2.	N^2.	
Métal avant traitement	79	16	22	41	44
Métal maintenu à 1300/1400° pendant 2 heures	73	12,5	20,5	40	42
Métal fondu dans le vide à 1600° pendant 2 heures	13,5	3,5	10	néant	néant

indiquons les gaz résiduels dosés par la méthode du bombardement. On constate que l'azote peut être extrait complètement par fusion du métal, ce que nous avions déjà constaté pour l'aluminium.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Classification des fréquences de diffusion Raman d'après le système cristallin.* Note de M. **Jean Barriol**, présentée par M. Charles Mauguin.

L'étude expérimentale du spectre Raman des cristaux permet de classer les vibrations en familles, suivant leurs caractères de polarisation. La théorie des groupes conduit à des résultats importants, en étudiant la réduction de la représentation du groupe G du cristal, constituée par le tenseur du deuxième ordre qui lie le moment électrique M induit pour une maille, au champ électrique E de l'onde lumineuse excitatrice. Pour chacune des oscillations propres du cristal, l'activité optique, au point de vue Raman, est définie par la part du tenseur dépendant de la coordonnée normale du mouvement (ou des coordonnées normales si l'oscillation est dégénérée). Nous avons étudié les différents types de cristaux et avons montré que seul intervenait le groupe fini, obtenu en confondant deux opérations du groupe total conjuguées par rapport à une translation du

réseau. Chaque groupe sera désigné par son symbole dans la classification internationale. Nous désignerons par q la coordonnée normale d'une oscillation simple, par u, v, w les coordonnées normales d'une oscillation dégénérée. Nous avons obtenu la liste suivante :

A. *Groupes* (2), (m), $(2/m)$. — Il existe deux familles de raies correspondant à des oscillations simples. Le système trirectangle de référence est tel que l'axe binaire (ou la normale au plan de réflexion) est pris comme axe des z. Les tenseurs qui définissent respectivement les caractères de polarisation de ces deux familles sont :

$$1.\ \begin{cases} M_x = aqE_x + mqE_y, \\ M_y = mqE_x + bqE_y, \\ M_z = cqE_z; \end{cases} \qquad 2.\ \begin{cases} M_x = nqE_z, \\ M_y = pqE_z, \\ M_z = nqE_x + pqE_y. \end{cases}$$

B. *Groupes* $(2, 2)$, $(2, m)$, $(2\,m, m)$. — Il leur correspond quatre familles de raies correspondant chacune à des fréquences simples. Les axes et les variables sont les mêmes que dans le cas précédent, en utilisant les éléments de symétrie du groupe

$$1.\ \begin{cases} M_x = aqE_x, \\ M_y = bqE_y, \\ M_z = cqE_z; \end{cases} \quad 2.\ \begin{cases} M_x = 0, \\ M_y = pqE_z, \\ M_z = pqE_y; \end{cases} \quad 3.\ \begin{cases} M_x = nqE_z, \\ M_y = 0, \\ M_z = nqE_x; \end{cases} \quad 4.\ \begin{cases} M_x = mqE_y, \\ M_y = mqE_x, \\ M_z = 0. \end{cases}$$

C. *Groupes* (3), $(\bar{3})$, $(3, 2)$, $(3, m)$, $(\bar{3}, 2)$. — On a ici deux familles composées, la première de fréquences simples, la seconde de fréquences dégénérées du premier ordre. L'axe ternaire est pris comme axe des z, et nous utiliserons les variables $x_{\pm} = x \pm iy$ et x_z

$$1.\ \begin{cases} M_+ = aqE_+, \\ M_- = aqE_- \\ M_z = bqE_z: \end{cases} \qquad (a,\ b \text{ réels}),$$

$$2.\ \begin{cases} M_+ = au\ E_- + bv\ E_z, \\ M_- = a^* v E_+ + b^* u E_z \\ M_z = b^* u E_+ + bv\ E_-. \end{cases} \qquad (a,\ b \text{ complexes};\ v = u^* \text{ conjugué complexe de } u).$$

D. *Groupes* (4), $(\bar{4})$, $(4/m)$. — Ils donnent trois types dont deux simples. Avec les notations précédentes, on a

$$1.\ \begin{cases} M_+ = aqE_+, \\ M_- = aqE_-, \\ M_z = bqE_z; \end{cases} \quad 2.\ \begin{cases} M_+ = aq\ E_-, \\ M_- = a^* q E_+, \\ M_z = 0; \end{cases} \quad 3.\ \begin{cases} M_+ = au\ E_z, \\ M_- = a^* v E_z, \\ M_z = a^* v E_+ + au E_-. \end{cases}$$

E. *Groupes* (6), ($\bar{6}$), (6/*m*), (3/*m*, 2), (6, 2), (4, 2) (4, *m*), (4/*m*, 2), ($\bar{4}$, 2). — Pour tous ces groupes, nous avons trois familles de raies dont une seule correspond à une fréquence simple,

$$1.\ \begin{cases} M_+ = aq\,E_+, \\ M_- = aq\,E_-, \\ M_z = bq\,E_z; \end{cases} \qquad 2.\ \begin{cases} M_+ = au\,E_-, \\ M_- = a^*v\,E_+, \\ M_z = 0; \end{cases} \qquad 3.\ \begin{cases} M_+ = au\,E_z, \\ M_- = a^*v\,E_z, \\ M_z = a^*v\,E_+ + au\,E_-. \end{cases}$$

F. *Groupes* (2, 3), (2/*m*, 3), ($\bar{4}$, 3), (4/*m*, 3). — Le trièdre de référence est constitué par les trois axes binaires de (2, 3) qui deviennent les axes quaternaires de (4, 3). Nous avons trois familles de raies correspondant respectivement à des fréquences simples, doubles et triples

$$1.\ \begin{cases} M_x = aq\,E_x, \\ M_y = aq\,E_y, \\ M_z = aq\,E_z; \end{cases} \qquad 2.\ \begin{cases} M_x = au\,E_x, \\ M_y = a\left(-\frac{u}{2} + v\right)E_y, \\ M_z = a\left(-\frac{u}{2} - v\right)E_z; \end{cases} \qquad 3.\ \begin{cases} M_x = aw\,E_y + av\,E_z, \\ M_y = aw\,E_x + au\,E_z, \\ M_z = av\,E_x + au\,E_z. \end{cases}$$

Ces résultats ont été obtenus au moyen de la théorie des groupes et servent de conclusion à un travail sur les règles de sélection et de polarisation concernant les raies de diffusion et d'absorption dans les cristaux, ainsi que des procédés pour le calcul des fréquences. Deux applications ont été faites pour la calcite et le sel gemme. En ce qui concerne le spectre Raman de la calcite, nous montrons que les quatre fréquences propres à l'ion CO_3^{--} se répartissent en deux simples ω_1 et ω_2 appartenant au type (1) (catégorie C), et en deux dégénérées ω_3 et ω'_3 au type (2). Il doit en résulter notamment que si le vecteur E de la lumière excitatrice est parallèle à l'axe du cristal, l'observation faite normalement à l'axe ternaire conduit pour les raies ω_1 et ω_2 à une direction de polarisation parallèle à l'axe ternaire, et pour ω_3, ω'_3 à une direction perpendiculaire, donc parallèle au rayon lumineux d'excitation. L'observation faite suivant l'axe ternaire permet d'obtenir pour ω_3, ω'_3 une vibration totalement dépolarisée, ce qui s'explique par le fait que les deux coordonnées *u* et *v* d'une même oscillation dégénérée présentent un rapport arbitraire d'amplitude et de phase.

Pour le sel gemme, nous concluons à l'existence d'une seule fréquence dégénérée du second ordre, active seulement en ce qui concerne l'absorption infrarouge.

BOTANIQUE. — *Sur la dichotomie anormale des organes foliacés.* Note de M. A.-G. PARROT, présentée par M. Auguste Chevalier.

Les organes foliacés, feuilles ou lames cotylédonaires (*fig.* 1), présentent parfois une nervure médiane en fourche (*fig.* 2) ou même deux lobes voisins accompagnés d'une nervures propre (*fig.* 3). Dans des cas extrêmes (*fig.* 4), deux feuilles voisines

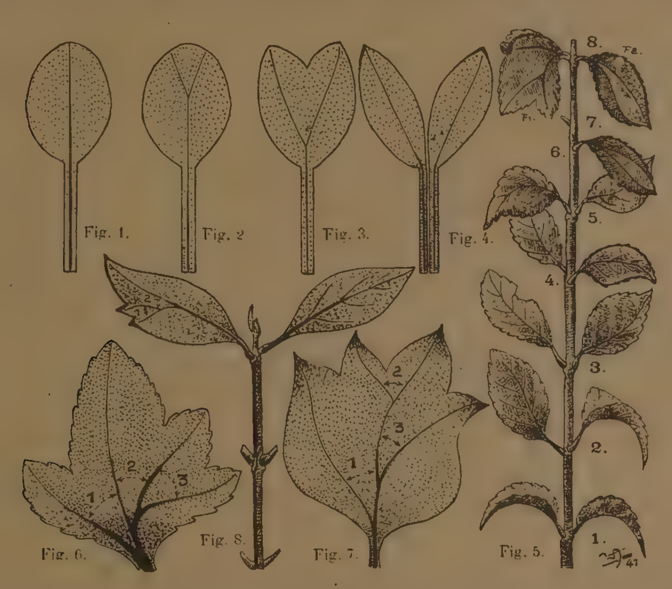


Fig. 1 à 4 : Schémas d'organes foliacés anormaux. — Fig. 5 : Rameau de Fusain en demi-grandeur. — Fig. 6 : Feuille anormale de Fusain. — Fig. 7 : Feuille anormale de Lilas. — Fig. 8 : Feuilles de Troëne (un peu réduit).

sont simplement associées par l'intermédiaire de leur pétiole respectif et paraissent ainsi dériver d'une partition longitudinale de leur limbe. Ces anomalies, assez fréquentes chez les Angiospermes, sont l'objet de deux explications concurrentes :

1° Certains auteurs pensent que deux feuilles voisines se sont soudées plus ou moins intimement par leurs marges les plus rapprochées. Il y aurait *concrescence congénitale*; et pour adopter la terminologie employée, *syncotylie* ou *gamocotylie* dans le cas des organes cotylédonaires ;

2° D'autres pensent au contraire que l'organe anormal a été l'objet d'une *division* plus ou moins profonde de son limbe ou simplement de la nervure médiane. Il y aurait même *dichotomie* dans la plupart des cas, ce phénomène représentant à leurs yeux la réapparition accidentelle de la nervation dichotomique considérée comme

caractère ancestral. Pour les cotylédons, on parle de *schyzocotylie*, synonyme de division, et opposé au terme de *gamocotylie*.

Le choix entre ces deux hypothèses est difficile, car jusqu'à présent ni l'une ni l'autre n'a été véritablement étayée par des preuves anatomiques réelles. Cependant, après les nombreux travaux de P. Bugnon en particulier [(1) et (2) par exemple], j'ai montré moi-même récemment que grâce à l'étude de la phyllotaxie et de cas intermédiaires nombreux (3) et (4), on pouvait accorder sa préférence à l'hypothèse de la division dichotomique. Cette Note a pour but de préciser l'affirmation précédente.

Il s'agit en l'espèce d'un rameau de Fusain cultivé (*Evonymus Japonicus* Thunb), récolté à Biarritz dans une haie de la Villa La Favorite, le 12 février 1941 (*fig.* 5). C'est une jeune pousse de l'année présentant sept nœuds qui sont pourvus de bas en haut : nos 1, 2, 3, 4, 5, chacun de deux feuilles opposées normales. La phyllotaxie est donc conservée jusqu'au nœud n° 6 qui ne présente qu'une feuille bifide. Le nœud n° 7 n'en possède également qu'une normale, ce qui prouve sans doute à la dissociation d'un nœud unique étiré entre 6 et 7. Le nœud n° 8 présente au contraire deux feuilles anormales opposées. L'une, F 1, possède quatre lobes bien distincts accompagnés chacun d'une nervure médiane (*fig.* 6). L'autre est pourvue d'une nervure médiane en fourche dès la base (F 2, *fig.* 5).

La nervation de l'organe F 1 montre qu'il est affecté évidemment de trois dichotomies successives (1, 2, 3) ayant amené la fission correspondante du limbe en quatre parties. Ce fait est à rapprocher de celui qui affecte une feuille de Lilas (*Syringa* Sp.) (*fig.* 7) récoltée à Dijon en 1935 dans les haies taillées de la butte de Talant et opposée à une autre normale sur un rameau d'allure phyllotaxique ordinaire. De même, la feuille de Troëne (*Ligustrum ovalifolium* Hassk.), opposée à une autre normale (*fig.* 8), est affectée d'un phénomène identique, chaque nervure s'accompagnant aux sommets limbaires d'hydathodes normaux.

Dans tous ces cas, l'hypothèse d'une concrescence de plusieurs feuilles voisines est battue en brèche par le fait que : 1° la phyllotaxie est par ailleurs normale sur les rameaux envisagés; 2° qu'il faudrait invoquer la présence insolite et hypothétique d'au moins 6 feuilles au nœud litigieux et à celui-là seulement pour le premier cas, 5 feuilles pour le second et 4 pour le troisième, pour imaginer qu'une concrescence ait pu avoir lieu au cours du développement embryonnaire.

Ceci, à mon sens, est tellement problématique et si malaisément explicable qu'il me paraît difficile de retenir cette hypothèse. La division dichotomique, au contraire, a au moins l'avantage de s'appuyer sur des faits réels et visibles, comme la phyllotaxie habituelle des rameaux étudiés par exemple. En outre et surtout, son caractère ancestral reconnu par de nombreux auteurs et sa simplicité font qu'on est en droit de lui accorder autant de crédit, sinon plus, qu'à l'hypothèse concurrente.

---

(1) *Comptes rendus*, **178**, 1924, p. 1305.

(2) P. Bugnon, *Bull. Soc. Linn. de Normandie*, 7e série, **6**, Caen, 1923, p. 16.

(3) P. Bugnon et A.-G. Parrot, *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 332.

(4) A.-G. Parrot, *Bull. Sc. de Bourgogne*, **8**, 1938, p. 161.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la localisation de la lignine dans la membrane végétale.* Note de M. **André Dauphiné**, présentée par M. Marin Molliard.

J'ai montré (¹) que la pectose des membranes pecto-cellulosiques était localisée non seulement dans la lamelle moyenne, mais aussi dans des couches concentriques où elle se trouve mélangée à de la cellulose alternant avec des couches plus sûrement cellulosiques.

J'ai, depuis, appliqué les mêmes procédés de recherche (action des dissolvants des principaux constituants de la membrane combinée avec celle de leurs colorants spécifiques) à l'étude des membranes ligninifiées chez lesquelles van Wisselingh (²) a déjà signalé, dans des endodermes, l'alternance de couches ligninifiées avec des couches plus riches en cellulose, la lignine étant associée à la pectose ou à une hémicellulose; il est d'autre part bien connu que la lamelle moyenne des éléments ligninifiés présente, avec une intensité particulière, les réactions de la lignine.

Mes recherches ont porté sur le parenchyme ligninifié de la moelle de Clématite (*Clematis Vitalba*), sur les éléments de soutien de l'anneau vasculaire secondaire des tiges de Fusain (*Evonymus japonicus*) et du Pin (*Pinus silvestris*). Chez tous ces éléments, les réactions de la lignine (phloroglucine, sulfate d'aniline, réactif de Maule) ont montré effectivement des stries concentriques fortement colorées alternant avec des stries plus ou moins incolores. Les réactifs de la cellulose (solution iodoiodurée, et acide sulfurique, acide iodhydrique fumant iodé) ont fourni une contre-épreuve en mettant en évidence l'alternance de couches colorées en bleu, par conséquent cellulosiques, avec les couches ligneuses colorées en jaune.

Les mêmes réactions effectuées sur des coupes traitées par l'hypochlorite de soude pendant un temps suffisant ont donné les résultats suivants : réactifs de la lignine, négatifs; réactifs, de la cellulose, coloration générale bleue, la lamelle moyenne et parfois certaines stries plus pâles.

L'action combinée du rouge de ruthénium et de la liqueur cupro-ammoniacale de Schweitzer sur les éléments délignifiés m'a donné des résultats tout à fait comparables à ceux que j'avais obtenus pour les membranes pecto-cellulosiques (²) : coloration rouge de la lamelle

---

(¹) *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 1046.

(²) *Die Zellmenbran* (*Handbuch der Pflanzenanatomie*, 3, 1924, p. 93).

moyenne et de couches concentriques montrant leur caractère pectique antérieurement masqué par le caractère ligneux; absence de coloration et gonflement des couches cellulosiques.

Enfin, sur du matériel dépectosé, la localisation de la lignine ne peut encore être décelée par ses réactifs spécifiques, principalement dans la lamelle moyenne.

L'ensemble de ces observations confirme et précise la coïncidence de la localisation des substances pectique et ligneuse dans la lamelle moyenne et dans certaines des couches concentriques qui constituent l'épaississement des membranes. Or j'ai apporté antérieurement un certain nombre de faits de nature à montrer que, dans la lamelle moyenne, au moins à l'état jeune, et dans les stries d'accroissement, la pectose se trouve mélangée à de la cellulose. Sans que l'on puisse affirmer que les régions les plus cellulosiques sont totalement dépourvues de substances pectique ou ligneuse, il paraît donc que la cellulose de la lamelle moyenne et celle de certaines couches d'accroissement présentent des propriétés particulières d'adsorption vis-à-vis de la pectose et de la lignine. D'autre part, le caractère pectique précédant toujours le caractère ligneux, on peut se demander si la pectose ne constitue pas un intermédiaire nécessaire ou tout au moins favorable entre la cellulose et la lignine. Il y aurait alors à considérer deux affinités successives : la première de la pectose vis-à-vis d'une cellulose, ou hémicellulose, la deuxième de la lignine vis-à-vis de la pectose.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Potentiel d'oxydo-réduction du système méthémoglobine-hydroperoxyde d'éthyle.* Note de MM. **Michel Polonovski**, **Max-Fernand Jayle** et Mlle **Gabrielle Fraudet**, présentée par M. Maurice Javillier.

Le mécanisme de l'action des peroxydases et la nature même de la participation du fer porphyrinique à la réaction enzymatique restent encore discutés.

Trois hypothèses concernant le rôle de l'ion ferreux dans les réactions d'oxydation se partagent en effet l'opinion des biochimistes. Mais, si l'on écarte celle de la mise en jeu de radicaux, difficile à transposer de la catalyse minérale à la catalyse enzymatique, il ne reste que deux possibilités, selon qu'on suppose ou non la nécessité d'un changement de valence du métal.

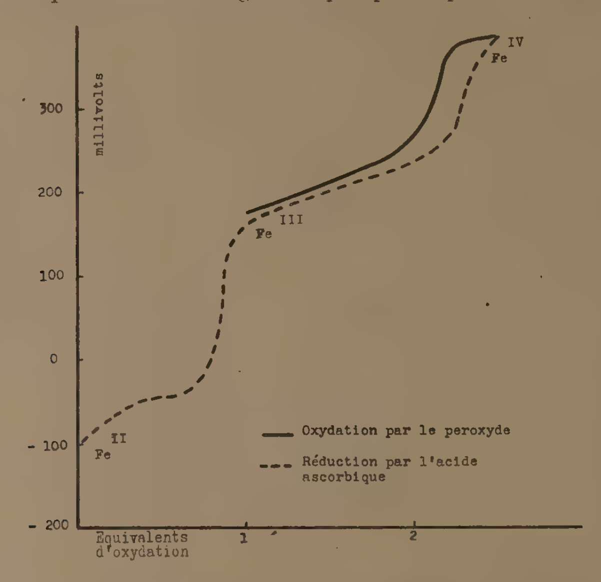
La plupart admettent, avec Wieland, que le fer intervient sans changement de valence, grâce à sa double affinité pour le peroxyde et le substrat, en rapprochant les deux partenaires de la réaction. Certains même supposent que l'activation porte essentiellement sur le substrat hydrogéné, faisant ainsi de la peroxydase une véritable polyphénol-déhydrase, le peroxyde ne jouant que le rôle d'un simple récepteur d'hydrogène. Une telle interprétation nous semble absolument contraire à l'observation des réactions peroxydasiques du pigment sanguin, l'affinité spécifique intéressant presque exclusivement le peroxyde : elle s'oppose aussi à l'indifférence de la peroxydase à l'égard du donneur d'hydrogène. En l'absence de substrat, le dérivé méthémoglobine-hydroperoxyde, très stable au voisinage de la neutralité et à basse température, se détruit spontanément en milieu acide, ce qui ne saurait se concevoir sans une réaction entre le pigment sanguin et le peroxyde. Ces arguments nous avaient fait pencher vers l'hypothèse de Manchot et Job, selon laquelle l'ion ferreux se transforme, en présence de peroxyde, en un dérivé tétra- ou pentavalent dont l'instabilité permet d'interpréter certaines catalyses minérales. C'est pour préciser ce mécanisme que nous avons entrepris l'étude électrochimique de l'action de l'hydroperoxyde d'éthyle sur la méthémoglobine.

Nous avons utilisé la technique classique d'étude des potentiels d'oxydo-réduction sous atmosphère d'azote. Nous opérions par additions progressives d'une solution d'hydroperoxyde d'éthyle de concentration N/50 à une solution de méthémoglobine de concentration M/1000, tamponnée par une solution de phosphates. Une électrode au calomel complétait l'élément de pile dont la force électromotrice était mesurée par la méthode d'opposition, dès que l'équilibre du système était atteint. Des mesures à une température de 15° s'étant révélées infructueuses, par suite de l'instabilité du dérivé intéressant notre étude et de la lenteur relative de l'établissement d'un potentiel stable, nous avons opéré à 1°, l'autoxydation du pigment étant alors très ralentie. De la sorte, et en travaillant le plus rapidement possible, nous avons réussi à préciser l'allure des courbes pour différentes valeurs du pH.

A pH 6,5 le potentiel croît rapidement, mais tend vers une valeur limite quand 1,25 équivalent d'hydroperoxyde d'éthyle a réagi. L'instabilité du dérivé déplaçant la courbe vers la droite, on peut admettre que la réaction ne nécessite qu'un seul équivalent, comme en témoigne d'ailleurs la réduction par l'acide ascorbique. Le potentiel passe ainsi de 175 à 385 millivolts. Sur le graphique ci-après, nous avons fait précéder la représentation de ces variations par la courbe en S relative au système Hb-Mét Hb, déterminée

expérimentalement par réduction, et tout à fait analogue à celles déjà obtenues par Conant.

Il apparaît que le fer hémoglobinique passe par deux états successifs



d'oxydation : l'un, trivalent, caractéristique de la méthémoglobine, l'autre, tétravalent, formé par action de l'hydroperoxyde sur le fer méthémoglobinique.

L'existence d'un dérivé instable de la méthémoglobine à fer tétravalent permet d'affirmer que l'activité peroxydasique de celle-ci s'effectue bien grâce à un changement de valence du métal.

Les biochimistes sont actuellement d'accord pour reconnaître que le fer porphyrinique du coenzyme des peroxydases végétales et animales est à l'état d'ion trivalent. Il nous est dès lors possible, à la lumière de nos résultats, de comprendre le rôle de la porphyrine ferrique, et d'affirmer sa participation intime à la réaction, cette participation étant liée à la formation d'un dérivé d'oxydation supérieure, instable, responsable de la transformation du substrat. Son instabilité extrême le soustrait à l'observation expérimentale, lorsqu'on se rapproche des conditions de son action biologique. Aussi avons-nous dû, au cours de notre recherche, pour stabiliser le dérivé étudié, nous éloigner des conditions optima de l'activité peroxydasique en modifiant la température et le pH du milieu.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Développement hypertrophique de l'ébauche femelle du tractus génital de* Rana temporaria *sous l'action de l'œstradiol.* Note de M. **Louis Gallien**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'action des hormones sexuelles sur les ébauches du tractus génital des Batraciens n'a pas été étudiée jusqu'alors. Il y a à cette lacune une raison : c'est la difficulté d'élever les jeunes après la métamorphose, en particulier ceux des Anoures, surtout si l'on veut continuer l'injection des solutions hormoniques. Or, la différenciation du tractus génital débute seulement à l'époque de la métamorphose. A ce stade, on observe l'ébauche wolffienne et müllérienne. Les canaux de Müller, présents dans les deux sexes, apparaissent comme un bourrelet blanchâtre et droit très ténu, qui, élargi légèrement à son extrémité postérieure où il s'abouche avec le cloaque, suit le bord externe des reins, puis remonte très haut dans la région thoracique. Là, les deux canaux divergent.

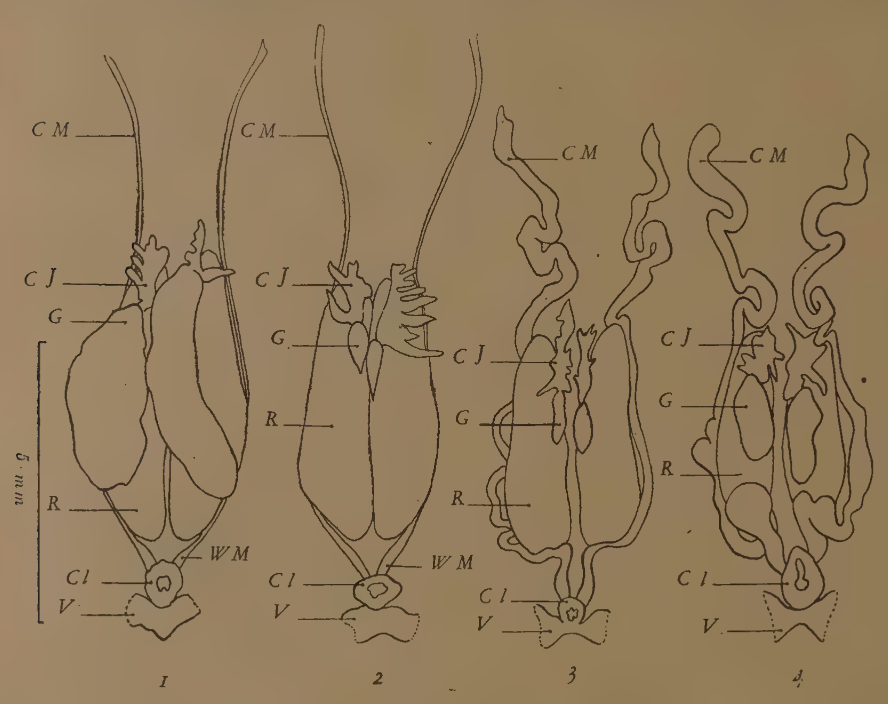
Nous avons pu élever de jeunes *Rana temporaria* plusieurs mois après le stade critique de la métamorphose, dans le but d'étudier le retentissement des hormones sexuelles sur le développement du tractus génital, ainsi que l'évolution des gonades. Nous n'aborderons ici que l'action de l'œstradiol (hormone femelle) sur les canaux de Müller, représentant, on le sait, les oviductes.

Disons cependant qu'une partie des animaux, traités par l'œstradiol pendant la vie larvaire et possédant des ovaires lors de la métamorphose, subissent, au cours des mois qui suivent celle-ci, un renversement sexuel dans le sens mâle, même si l'on entretient les injections hormoniques. Ce mécanisme complexe reste en cours d'étude.

Dans une série (D_{7A}) d'une souche appartenant à la race indifférenciée de Hennezel (ponte du 9 mars), les têtards reçoivent pendant la vie larvaire trois injections de benzoate d'œstradiol. Une partie du lot est fixée à la métamorphose (fin mai, début juin). L'autre partie est élevée et les animaux sont sacrifiés progressivement, jusqu'en octobre. Quelques-uns sont encore actuellement vivants. Les jeunes grenouilles de cette série ont reçu, dans le sac lymphatique latéral, deux injections d'œstradiol en solution huileuse, l'une juste au moment où la métamorphose est achevée (27 et 30 mai), l'autre le 30 juin. En octobre, une grande partie de l'huile est encore présente sous la peau.

Par ailleurs, des témoins sont suivis dans les mêmes conditions, ainsi qu'un lot (E) qui, jusqu'à la métamorphose, reçoit trois injections de propionate de testostérone (hormone mâle). Tous les têtards de ce lot E sont masculinisés.

Au moment de la métamorphose, l'état de l'ébauche müllérienne de tous les animaux est celui décrit ci-dessus. Jusqu'en octobre, chez les individus témoins et ceux de la série E, cette ébauche demeure très discrète (*fig.* 1 et 2). Il en est de même dans la série Dz_h jusqu'au début d'août. Mais, au cours des autopsies pratiquées fin août, en septembre et dans la première quinzaine d'octobre, on observe, dans cette série Dz_h, une hypertrophie considérable (*fig.* 3 et 4) des canaux de Müller, qui



Dessins établis d'après le calque des microphotographies.
1, Femelle normale témoin; 2, Mâle (série E); 3, Mâle à canaux de Müller hypertrophiés (série Dz_h); 4, Femelle à canaux de Müller hypertrophiés (série Dz_h).
C. M., canal de Müller; *C. j.*, corps jaune; *C. l.*, cloaque; *G.*, gonade; *R.*, rein; *V.*, vessie; *W. M.*, région wolffo-müllérienne, dans laquelle les canaux de Wolff issus du rein sont accolés étroitement aux canaux de Müller. La vessie n'a été représentée qu'en partie.

s'allongent, sont contournés et de calibre irrégulier. Les grenouilles qui ont subi un renversement de leurs gonades dans le sens ♀ → ♂, comme celles qui sont demeurées ♀, manifestent cette hypertrophie (*fig.* 3).

Ainsi un territoire strictement femelle, constitué par les canaux de

Müller, a réagi, après la métamorphose, d'une manière brutale, à l'activation déclenchée par l'hormone femelle, tandis que la gonade semble évoluer indépendamment de celle-ci.

Cette expérience apporte la démonstration d'une action positive intense, sur l'ébauche des canaux de Müller chez les Batraciens anoures. La réaction est du même ordre que celle constatée par Wolff (1936) et Gaarenstrom (1939) sur le Poulet ([1]). De plus, ce résultat constitue une preuve tangible que l'hormone femelle injectée sous la peau est absorbée, et passe dans le métabolisme général des animaux en expérience.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur les propriétés antidoryphoriques des arséniates alcalinoterreux.* Note de MM. **Marc Raucourt** et **Henri Guérin**, présentée par M. Paul Lebeau.

Malgré l'existence de nombreuses publications sur l'utilisation des arséniates de calcium dans la lutte contre le Doryphore de la Pomme de terre ([1]), on ne trouve aucune donnée précise sur la valeur relative des divers arséniates de calcium, ni sur la toxicité comparée de ces composés avec celle des arséniates de plomb auxquels on donne encore très souvent la préférence en France. La plupart des essais décrits ont d'ailleurs été effectués sur des arséniates commerciaux non exactement définis.

Il était donc intéressant de déterminer la toxicité, vis-à-vis du Doryphore, des divers arséniates de calcium purs et bien définis, et d'examiner la valeur pratique de ces produits par des essais sur cultures.

Les arséniates de calcium étudiés ont été préparés par action directe de solutions d'acide arsénique sur des suspensions aqueuses d'hydroxyde de calcium, conformément aux modes opératoires décrits par l'un de nous ([2]).

Ce sont : le métaarséniate de calcium (I), l'orthoarséniate bicalcique tétrahydraté (II), le pyroarséniate de calcium (III), le biarséniate pentacalcique $2As^2O^5.5OCa.5OH^2$ (IV), l'orthoarséniate tricalcique anhydre (V) résultant de la déshydratation du décahydrate à 300°, et l'arséniate tétracalcique $As^2O^5.4OCa.OH^2$ (VI).

([1]) Ét. Wolff, *A. Anat. Hist. Embr.*, 23, 1936, p. 1; J. H. Gaarenstrom, *J. Exp. Zool.*, 82, 1939, p. 31.

([1]) *Leptinotarsa decemlineata* Say.

([2]) H. Guérin, *Ann. Chimie*, 16, 1941, II, p. 101.

Afin de comparer les trois orthoarséniates alcalino-terreux tribasiques, nous avons joint à ces sels les orthoarséniates tristrontique (VII) et tribarytique (VIII) anhydres, obtenus par déshydratation à 300°, des sels préparés par action de l'acide arsénique sur des suspensions de baryte ou de strontiane ([3]).

Des essais parallèles ont été effectués sur l'arséniate diplombique (IX), pris généralement comme étalon de comparaison dans les essais de cette sorte.

Détermination de la toxicité. — Les toxicités portées dans le tableau ci-dessous ont été déterminées suivant une méthode mise au point par l'un de nous ([4]) et dont nous rappelons le principe : on offre à des larves prises individuellement des feuilles de Pommes de terre recouvertes d'une façon uniforme par l'arséniate étudié; après quelques minutes d'alimentation, on évalue la surface de feuille dévorée et l'on en déduit la quantité d'arsenic absorbé par chaque larve; la dose qui a entraîné une mortalité de 50 % des insectes (dose léthale médiane) sert à l'évaluation de la toxicité.

	Produit expérimenté.	Dose léthale médiane (*).
		γ
I.	Métaarséniate de calcium	32
II.	Orthoarséniate bicalçique tétrahydraté	8
III.	Pyroarséniate de calcium	6
IV.	Biarséniate pentacalcique	9
V.	Orthoarséniate tricalcique anhydre	10
VI.	Arséniate tétracalcique	15
VII.	Orthoarséniate tristrontique anhydre	9
VIII.	Orthoarséniate tribarytique anhydre	10
IX.	Arséniate biplombique	19

(*) En millièmes de milligramme de As par gramme d'insecte.

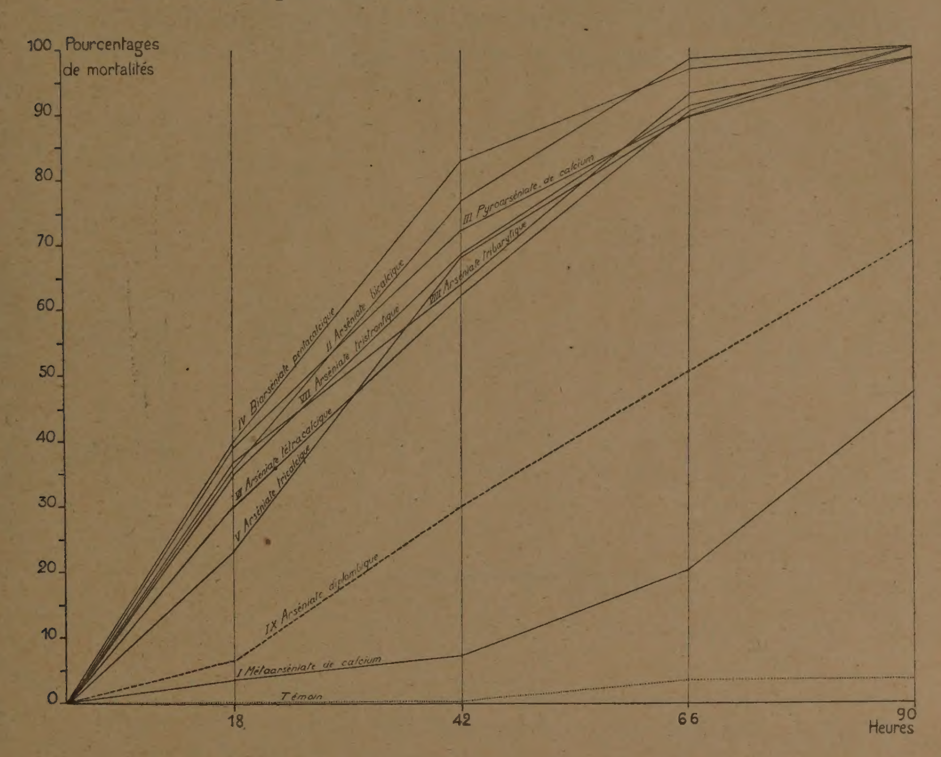
Essais sur cultures. — Ces essais, qui comportent l'application des insecticides sur des parcelles de Pommes de terre à la dose uniforme de 1200g d'arsenic par hectare et la détermination des mortalités subies par les larves de Doryphore maintenues sur les plantes ([5]), indiquent avec une bonne approximation la valeur insecticide pratique des produits.

([3]) H. Guérin, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1937, p. 1252.

([4]) M. Raucourt, *Ann. des Épiphyties*, 7, II, 1941 (sous presse).

([5]) M. Rancourt, B. Trouvelot et H. Dégué, *Annales des Épiphyties*, 5, 1939, pp. 51-83.

Sur le graphique ci-dessous, figurent les mortalités constatées pendant les quatre jours qui suivent le traitement. La mortalité naturelle des insectes est donnée par des lots témoins.



A l'exception du métaarséniate de calcium, dont l'insolubilité dans l'eau et dans les acides explique très bien la faible activité, les divers arséniates de calcium et les orthoarséniates tristrontique et tribarytique ont des toxicités comparables vis-à-vis du Doryphore et sont plus actifs que l'arséniate biplombique.

Les essais pratiqués sur cultures, bien qu'effectués avec des bouillies préparées sans addition d'adhésifs et à partir de produits dont les particules étaient parfois assez grossières, ont donné d'une façon systématique des résultats supérieurs à ceux que l'on obtient avec l'arséniate biplombique. En outre, l'application des sels chimiquement purs n'a entraîné aucune action nocive sur les feuilles des plantes.

Ces résultats montrent que les arséniates de plomb, généralement utilisés dans les traitements antidoryphoriques, peuvent être avantageusement remplacés par des arséniates de calcium convenablement fabriqués. L'emploi de ces derniers permet de diminuer, pour une même action insecticide, la consommation d'arsenic et de faire disparaître celle du plomb.

La séance est levée à 15^h50^m.

A. Lx.